UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG EINIGER SELTENER ERDEN.

BERNHARD MÜLLER.

Untersuchungen

über die

quantitative Bestimmung

einiger seltener Erden.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung
der Würde eines **Doctors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Bernhard Müller
aus **Altdorf.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **4. März 1905.**

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstrasse 3.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann an dieser Stelle für das rege Interesse an meiner Arbeit und die mir erteilten wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Eigenschaft der Elemente, welche zu den Metallen der seltenen Erden gerechnet werden, aus saurer Lösung durch Oxalsäure abgeschieden zu werden, ist von ausserordentlich grosser Bedeutung für ihre quantitative Bestimmung sowie für ihre Trennung in präparativer Hinsicht. Die Abscheidung der seltenen Erden von anderen Elementen erfolgt fast ausschliesslich mit Oxalsäure aus saurer Lösung. Diese Oxalate haben krystallinische Beschaffenheit, sind leicht zu filtrieren und auszuwaschen. Wer nur kurze Zeit mit verschiedenen seltenen Erden gearbeitet hat, wird bemerkt haben, dass die Oxalate der einzelnen Erden sich durchaus nicht gleichartig verhalten bezüglich ihrer Löslichkeit in Säuren und Ammonsalzen. Ueber die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in freier Mineralsäure finden sich nicht genügend Angaben. Wegen der grossen Wichtigkeit für die quantitative Bestimmung untersuchte ich in folgendem, in wieweit die Gegenwart freier Mineralsäuren die quantitative Fällung der seltenen Erden mit Oxalsäure beeinflusst.

Weiter ist für die Trennung der seltenen Erden von anderen Elementen die Fällung mit Ammoniak von Wichtigkeit. Es sind also auch die Löslichkeitsverhältnisse der Hydroxyde zu kennen. Ich untersuchte daher auch das Verhalten der Oxyde bezw. Hydroxyde der seltenen Erden.

Ich konnte diese Untersuchungen nicht bei sämtlichen Erden durchführen und wählte daher als typische Vertreter das Lanthan, Nevolym und Yttrium aus. Das Cer ist bereits eingehend untersucht. Larthan und Neodym wählte ich als Vertreter der Monaziterden, Yttrium als Vertreter der Ytteriterden.

Herstellung reinen Lanthanmaterials.

Das Lanthanmaterial, welches zu diesen Untersuchungen zur Verfügung stand, wurde durch fraktionierte Krystallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus neutraler Lösung gewonnen, wie dieses Muthmann und Weiss[1]) ausführlich beschrieben haben. Es wurden 20 kg. Abfallerden der Glühstrumpffabrikation in Arbeit genommen. Diese bestehen bekanntlich aus Oxyden der seltenen Erden und zwar zu etwa 45% Cerdioxyd, 20% Lanthan-, 15% Neodym- und Praseodym- und etwa 20% Samarium-, Yttrium-, Erbium-, Holmium-, Gadoliniumoxyd u. s. w. Die Oxyde, welche in Mineralsäuren unvollkommen löslich sind und etwas Phosphor- und Kieselsäure enthalten, wurden zunächst in Carbid übergeführt (Muthmann, Hofer, Weiss[2]). Dabei geht der grösste Teil des Pphosphors flüchtig, ausserdem löst sich das Carbid vollkommen in verdünnter Salzsäure, wobei die letzten Anteile von Phosphor in Form von Phosphorwasserstoff und Silicium als Siliciumwasserstoff weggeht, sodass man die reinen Erden in Lösung hat. Enthalten nun die Oxyde grössere Mengen von Kalk, was häufig der Fall ist, so werden die seltenen Erden aus der sauren Nitrallösung mit Oxalsäure gefällt, wobei der Kalk zum grössten Teil in Lösung bleibt. Die Oxalate werden verglüht uud wieder in Salpetersäure gelöst. Die Oxyde, welche auf diese Weise hergestellt wurden, lösen sich fast vollständig in Salpetersäure. Man kann auch so verfahren, dass man die rohen Oxyde mit reiner Kohle mischt und in einem gut ziehenden Windofen auf Weissgluht erhitzt. Dadurch werden die Oxyde vollkommen löslich in Mineralsäuren; die Verunreinigungen von Phosphor und Kieselsäure gehen natürlich auf diese Weise nicht weg. Da zur Trennung der seltenen Erden Magnesiumdoppelnitrate von der allgemeinen Formel:

$$2\,R(NO_3)_3\,3\,Mg(NO_3)_2 + 12\,H_2O$$

verwendet werden sollen, so trifft man bezüglich des Salpetersäure- und Magnesiumzusatzes die Verhältnisse am besten in der Weise, dass man diejenige Salpetersäuremenge abmisst,

[1]) Liebig, Ann. 331, 1—46.

[2]) Liebig, Ann. 320, 262.

welche zur Lösung der Oxyde notwendig war und hierauf die gleiche Menge Salpetersäure wieder zusetzt, worauf man mit Magnesia alba eben neutralisiert. Um aus dieser Lösung die Hauptmenge des Cers zu entfernen, wird das Cer in die vierwertige Form übergeführt. Dies geschieht am besten durch anodische Oxydation in schwach salpetersaurer Lösung, wobei das Cer in das rote Cerimagnesiumnitrat übergeht, welches durch Eindampfen der Lösung als schwerst löslicher Bestandteil verhältnismässig leicht und in ziemlich reinem Zustand zu entfernen ist. Die Mutterlaugen vom Cerimagnesiumnitrat, die natürlich immer noch Cer enthalten, werden nun der fraktionierten Krystallisation unterworfen in derselben Weise, wie dieses Auer v. Welsbach[1]) für die Trennung der Ceriterden mit Hülfe der Ammondoppelnitrate angegeben hat. Die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Elemente erhalten werden, ist mit dem am schwersten löslichen beginnend: Ceri-, Lanthan-, Cero-, Praseodym-, Neodym-, Samarium-, Gadolinium-, Yttrium-, Erbium-, Holmium-, Terbium-Magnesiumnitrat u. s. w. Man erhielt bei diesen Krystallisationen etwa 15 kg. Lanthanmagnesiumdoppelnitrat, welches noch beträchtliche Mengen von Cer und Praseodym, sowie etwas Neodym enthielt. Da der Gehalt an Cerisalz etwas störend wirkte, wurde dasselbe durch Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd in die Ceroform übergeführt, dessen Löslichkeit zwischen der des Lathans und Praseodyms steht. Diese 15 kg. unreinen Lanthanmagnesiumnitrats wurden nun einer speziellen Krystallisation unterzogen, um eine grössere Menge reinen Lanthanmaterials, sowie eine genügende Menge reinsten Materials für Atomgewichtsbestimmungen zu gewinnen.

Das Prinzip, nach welchem gearbeit wurde, ist folgendes: Durch fortgesetztes fraktioniertes Krystallisieren der Hauptmenge wurden die Verunreinigungen Cer und Praseodym, welche hauptsächlich in Betracht kamen, in den schwerstlöslichen (Cer) bezw, in den leichtestlöslichen (Prasedodym) Fraktionen angereichert. Die am leichtesten löslichen Fraktionen mit grösserem Praseodymgehalt wurden aus der Fraktion gänzlich entfernt und kamen weiter nicht mehr in Betracht.

[1]) Monatshefte f. Chemie 6,477.

Das Material nun, welches nur noch Spuren von Praseodym, dagegen jetzt grössere Mengen von Cer als früher enthielt, wurde nun abermals einer fraktionierten Krystallisation unterworfen; diesmal aber wurde das Material vom leichtestlöslichen Ende für die weitere Verarbeitung angesammelt. In demselben hatte sich die geringe Menge von Praseodym, welche noch vorhanden war, angereichert, der Cergehalt aber war bedeutend zurückgegangen. Indem das nächste Mal die leichtestlösliche Fraktion wieder ausgeschieden wurde, verminderte sich der Praseodymgehalt, während Cer wieder angereichert wurde. Man erhielt auf diese Weise ein Lanthanmagnesiumnitrat, welches nur mehr sehr geringe Mengen von Cer und Praseodym enthielt. Dieses Material wurde nun noch dreimal nach der eben beschriebenen Methode krystallisiert, also in der Weise, dass das eine Mal die Lanthankrystallisationen vom schwerlöslichen Ende, das andere Mal vom leichter löslichen Ende der Krystallisationsreihen weggenommen und angesammelt wurden. Es war natürlich leicht, das Lanthanmaterial auf einen eventuellen Gehalt an Praseodym zu untersuchen Man durfte nur eine concentrierte Lösung in entsprechend langer Schicht mit dem Spektroskop betrachten und es musste sich das Praseodym durch sein karakteristisches Absorptionsspektrum verraten.

Nach der dritten Krystallisationsreihe war der Gehalt an Praseodym sehr gering. In einer 30 cm. langen Schicht der kalt gesättigten Lösung konnten nur ganz schwache Andeutungen der stärksten Praseodymlinien bemerkt werden. Der Cergehalt dagegen war noch verhältnismässig gross. Die letzten Spuren von Cer sind durch Krystallisation wohl kaum zu trennen. Man ist aber in der glücklichen Lage, Methoden zu kennen, welche das Cer mit Hülfe einer einzigen Operation quantitativ zu entfernen gestatten.

Ich fällte in dem mir zur Verfügung gestellten Material das Cer mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und Soda. Es geschieht dieses in der Weise, dass man zur neutralen Salzlösung in der Hitze eine Lösung von Kaliumpermanganat und Soda zutropfen lässt, welche im Sinne der Gleichung:

$$6\,Ce(NO_3)_3 + 2\,K\,Mn\,O_4 + 8\,Na_2\,CO_3 + 12\,H_2\,O$$
$$= 6\,Ce(OH)_4 + 2\,Mn\,O_2 + 2\,K\,NO_3 + 16\,Na\,NO_3 + 8\,CO_2$$

zusammengesetzt sein muss. Durch Kaliumpermanganat wird die Cerolösung in die Ceriform übergeführt Die frei werdende Salpetersäure wird durch Soda neutralisiert und es fällt braunes Cerihydroxyd und Braunsteinhydrat aus Durch einen Ueberschuss von Soda würde auch Lanthan gefällt werden. Da aber das Ende der Cerfällung durch das Auftreten der Rotfärbung von Kaliumpermanganat angezeigt wird, so lässt man bis zu diesem Punkte obige Lösung zufliessen. Der voluminöse Cer- und Braunsteinhydratniederschlag lässt sich ziemlich leicht abfiltrieren. In dem Filtrate wurde das noch in Lösung befindliche überschüssige Mangan mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Es erübrigte noch, das Magnesium von dem Lanthan zu trennen. Ich fällte deshalb aus schwach saurer Lösung mit Oxalsäure das Lanthan und filtrierte ab. In Lösung blieb das Magnesium, sowie eine kleine Menge Lanthan, während der Niederschlag etwas Magnesiumhaltig war. Es ist nicht empfehlenswert, bei der Fällung mit Oxalsäure Ammoniak bis fast zur Neutralisation zuzugeben, weil sich sonst dem Niederschlag ziemlich grosse Mengen von Magnesium beimischen. Das Lanthanoxalat wurde durch Verglühen in Oxyd übergeführt, in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Ammonsalz drei- bis viermal mit Ammoniak gefällt, um Magnesium vollständig zu entfernen und schliesslich noch in Oxalat übergeführt, in welcher Form es am besten aufzubewahren ist. Die Substanz war noch durch Platin verunreinigt. Die Oxyde wurden daher in Salpetersäure gelöst und in die schwachsaure heisse Lösung drei Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. In der von ausgeschiedenem Platinsulfid abfiltrierten Lösung wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff weggekocht war, mit reinster Oxalsäure das Lanthan gefällt.

Das erhaltene Oxalat war von rein weisser Farbe. Das Oxyd war blassrötlich gefärbt. Nach den Litteraturangaben ist das Oxyd von ganz reinem Lanthan weiss. Eine Probe auf Mangan durch Schmelzen mit Salpeter und Soda, sowie die Probe mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure ergab keine Manganreaktion. Eisen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Ich machte nun eine Aequivalentgewichtsbestimmung meiner Substanz und bediente mich dabei der von Krüss[1] ausgearbeiteten Sulfatmethode. Ich traf jedoch eine Abänderung, indem ich den Tiegel in einem heissen Luftbade zur Konstanz brachte, nachdem der grösste Teil der Schwefelsäure abgeraucht war. Dazu bediente ich mich eines zylinderförmigen Blechkastens, den ich mit einem Asbestmantel umgab, um die Temperatur leichter konstant zu erhalten. Ein grosser Porzellantiegeldeckel in einiger Entfernung über dem Tiegel verhinderte das Einfallen von Staub. Die Temperatur wurde allmählig auf 360° gesteigert und hier drei Stunden konstant erhalten. Nach dem Wägen wurde nochmals drei Stunden auf obige Temperatnr erhitzt. Die zweite oder dritte Wägung gibt Konstanz. Durch diese Abänderung erzielte ich ein gleichmässigeres Erwärmen der Substanz und eine leichtere Beobachtung und Einhaltung der Temperatur.

Diese Methode der Aequivalentgewichtsbestimmung, welche bei den seltenen Erden am meisten angewendet wird, beruht auf der Ueberführung des wasserfreien Oxydes in wasserfreies Sulfat.

Beim Auflösen der Oxyde und bei der Ueberführung in Sulfat ist sorgfälltig darauf zu achten, dass das Spritzen vermieden wird; ich hielt mich dabei genau an die von Krüss gegebenen Vorschriften.

Aus der Gewichtszunahme, welche gleich SO_3 ist, lässt sich das Aequivalentgewicht berechnen. Ich bestimmte das Aequivalentgewicht meines Lanthanmaterials auf diese Weise zu 46,2.

Abgew. Oxyd: 0,3056
Zunahme (= SO_3): 0,2256

R''' = 138,6 oder Aequivalentgewicht ist gleich 46,2.

Diese Bestimmung macht natürlich keinen Anspruch auf die Genauigkeit einer Atomgewichtsbestimmung, da ja kein absolut reines Material vorlag. Ferner soll nach Untersuchungen von Brauner[2] die Sulfatmethode keine genauen Resultate liefern, indem dem Sulfat selbst bei 500° noch saures Salz beigemengt bleibt. Dieser Ansicht von Brauner und

[1] Zeitschrift für anorg. Chemie III, 44.
[2] Journ. Chem. Soc. 191,70.

Pavlicek[1] tritt Harry C. Jones[2] entgegen, indem er behauptet, die Gegenwart bezw. Abwesenheit des sauren Salzes hänge von der Erhitzungstemperatur und von bestimmten Vorsichtsmassregeln ab. Nach letzterem ist das Atomgewicht des Lanthans 138,77, nach Brauner 139, wobei für die durch Titration mit Natronlauge bestimmte Menge des vorhandenen sauren Sulfates Brauner eine Korrektion anbrachte.

Verhalten des Lanthanoxydes gegen Wasser.

In der Litteratur ist ein krystallisiertes und ein amorphes Lanthanoxyd beschrieben. Nach Nordenskjöld[3] erhält man durch Glühen von kohlensaurem Lanthanoxyd mit Borax im Porzellanofenfeuer rhombische Prismen von Lanthanoxyd. Dieses krystallisierte Lanthanoxyd soll selbst beim Kochen kein Wasser aufnehmen, während das durch Glühen von Lanthan-Karbonat, Nitrat oder Oxalat erhaltene Oxyd beim Kochen mit Wasser in Hydroxyd übergehen soll.

Die folgenden Untersuchungen ergaben, dass Lanthanoxyd beim Kochen glatt in eine Verbindung von der Formel $La(OH)_3$ übergeht Da das Lanthanhydroxyd sehr leicht Kohlensäure aufnimmt, waren bei dessen Darstellung verschiedene Vorsichtsmassregeln notwendig.

Eine bekannte Menge stark geglühten Oxyds wurde in einem abgewogenen Porzellantiegel mit kochendem Wasser übergossen und heissem Wasserdampf ausgesetzt. Die Anordnung war derart, dass der Tiegel in den Hals eines Kolbens, in welchem Wasser zum Sieden erhitzt war, gehängt wurde. Durch die Wasserdämpfe war der Zutritt der Luft ausgeschlossen. Es trat sofort deutlich wahrnehmbare Reaktion ein und die Substanz zerfiel zu einem rein weissen, dem gelöschten Kalk ähnlichen Pulver. Nach einer Viertelstunde wurde der Tiegel aus dem heissen Dampfstrom entfernt und die Substanz bei 105° getrocknet Hier war natürlich ebenfalls dafür zu sorgen, dass keine Kohlensäure zutreten konnte. Dieses geschah in folgender Weise: Der Porzellantiegel mit der

[1] Proc. chem. So. 17,63—64.
[2] Zeitschrift f. anorg. Ch. 36,92.
[3] Journ. pr. Chemie 85,431.

Substanz wurde in ein weithalsiges Pulverglas gestellt. Dasselbe wurde mit einem Stopfen verschlossen, durch den zwei Glasröhren führten. Das Glas wurde in einen Trockenkasten gebracht. Durch die eine Röhre wurde ein langsamer Strom trockener, kohlensäurefreier Luft zugeleitet, die andere diente als Ableitungsrohr für Luft und Wasserdampf. In dem Zuleitungsrohr für Luft steckte ein Thermometer zum Ablesen der Temperatur im Innern des Glases. Hinter das Ableitungsrohr war ein Natronkalkröhrchen eingeschaltet, sodass der Zutritt von Kohlensäure vollständig verhindert war.

Die Gewichtszunahme der Substanz ergibt die aufgenommene Menge Wasser:

Abgewog. Oxyd	Gewichtszunahme	Procent Wasser
I. 0,3399 gr.	0,0583 =	14,64%
II. 0,2466 gr.	0,0420 =	14,55%

Theoretisch berechnet enthält Lanthanhydroxyd:

$$(2\,La(OH)_3 = La_2O_3 + 3\,H_2O)\ 14{,}29\%$$

Weitere Versuche ergaben, dass Lanthanoxyd beim blossen Uebergiessen mit heissem Wasser glatt in Hydroxyd übergeht. Das Oxyd zerfällt ziemlich schnell und gibt mit dem Wasser einen weissen Brei Die Substanz wurde in einem Exsikkator mit Schwefelsäure, der zur Absorption von Kohlensäure Natronkalk enthielt, getrocknet oder wie oben auf 100° erhitzt In die Wage wurde ebenfalls Natronkalk gestellt

Abgewog. Oxyd	Zunahme	Procent Wasser
I. 0,0754 gr.	0,0128 gr. =	14,51%
II. 0,3130	0,0533 =	14,54
	Berechnet:	14,29%

Diese Methode ist leichter durchzuführen und bei späteren Versuchen wurde auch auf diese Weise das Oxyd in Hydroxyd verwandelt. Hängt man nämlich den Tiegel mit Substanz in den heissen Dampf, so tritt die Reaktion verbunden mit starker Wärmeentwicklung plötzlich ein, wobei leicht ein Verspritzen der Substanz eintreten kann. Ferner ist der Zutritt von Kohlensäure noch leichter zu verhindern.

Cleve[1]) führte ebenfalls durch Kochen mit Wasser

[1]) Bull. d. l. Soc. chim. 21,196.

Lanthanoxyd in Hydroxyd über. Er gibt folgende Analyse an:

Wasser gefunden: 14,45%

Berechnet für $La(OH)_2$: 14,21%

Lässt man das blass-gelb-rötliche Lanthanoxyd an feuchter Luft stehen, so zerfällt es allmählich zu einem rein weissen Pulver. Es war nun anzunehmen, dass das Lanthanoxyd bereits durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Hydroxyd übergeführt wird, was auch der Versuch bestätigte.

Die gewogene Substanz wurde in einem Tiegel in einen Exsikkator gestellt, der statt Schwefelsäure eine verdünnte Lösung von Kalilauge zur Absorption von Kohlensäure enthielt. Die Substanz befand sich also in einer Atmosphäre von kohlensäurefreier feuchter Luft. Nach ca. 24 Stunden war die Substanz rein weiss und hatte das Aussehen von gelöschtem Kalk. Der Wasserdampf in dem Gefässe hatte also mit dem Lanthanoxyd reagiert. Nach zwei Tagen wurde die Substanz in einem Exsikkator mit Schwelelsäure, der auch ein Gefäss mit Natronkalk enthielt, getrocknet, bis die Wägung Gewichtskonstanz ergab.

Abgewog. Oxyd	Zunahme	Procent Wasser
0,1728 gr.	0,0294 gr. =	14,54%
0,1439 gr.	0,0244 gr. =	14,50%

Die Resultate stimmen mit obigen Werten, also mit der Formel $La(OH)_3$ überein.

Durch die Feuchtigkeit der Luft wird also Lanthanoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in Hydroxyd übergeführt, während Yttriumoxyd selbst mit kochendem Wasser nicht reagiert, wie weiter unten angeführte Versuche beweisen. Angaben[1]) dass Lanthanoxyd selbst nicht mit heissem Wasser in Reaktion trete, beruhen also auf einem Irrtum.

Verhalten von Lanthanoxyd gegen trockenes Kohlendioxyd.

Ueber das Verhalten von trockenem Kohlendioxyd gegen Lanthanoxyd finden sich widerstreitende Angaben. Nach Wyroubоff[2]) ziehen die Oxyde der seltenen Erden selbst

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31/2, 1832.

[2]) Bull. de la Soc. franc. de Mineralogie 15,63

nach heftigem Glühen begierig Kohlensäure an. Muthmann[1] leitete mehrere Stunden trockenes Kohlendioxyd über Lanthanoxyd, ohne dass eine Spur aufgenommen wurde.

Ich brachte eine abgewogene Menge Oxyd in einen Exsikkator mit Schwefelsäure, in welchen ich von Zeit zu Zeit trockenes Kohlendioxyd einleitete. Die Kohlensäure befreite ich von mitgerissenen Salzsäuredämpfen, indem ich sie durch eine Lösung von doppelt kohlensaurem Natron leitete. Nach zwei Wochen wurde gewogen, wobei das Gewicht dasselbe geblieben war. Gegen trockenes Kohlendioxyd ist also Lanthanoxyd beständig. Feuchtem gegenüber ist dieses natürlich nicht der Fall.

Zersetzungstemperatur des Lanthanhydroxydes.

Das Lanthanhydroxyd ist gegen nicht zu hohe Temperatur verhältnismässig beständig. Das Verhalten des Hydroxydes gegen Temperaturerhöhung wurde in der Weise untersucht, dass eine abgewogene Substanzmenge im Luftbade allmählich höherer Temperatur ausgesetzt wurde. Eine bekannte Menge Lanthanoxyd wurde durch Uebergiessen mit heissem Wasser in Hydroxyd übergeführt. Der Tiegel mit Substanz wurde in dem nämlichen Glasgefäss, das oben zum Trocknen des Hydroxyds verwendet wurde, in einen Trockenkasten gestellt, der mit einem Asbestmantel umgeben war, um die Temperatur leichter konstant zu erhalten. Durch das Glasgefäss wurde wiederum langsam trockene kohlensäurefreie Luft geleitet. In dem Zuleitungsrohr für Luft steckte ein Thermometer zum Ablesen der Temperatur im Innern des Glasgefässes. Das Ableitungsrohr endete ebenfalls mit einem Natronkalkröhrchen. Die Temperatur wurde von Versuch zu Versuch um 50° gesteigert und eine Stunde lang auf der betreffenden Temperatur konstant erhalten. Bei 300° zeigte sich zum ersten Male eine Gewichtsabnahme.

Auf 300° eine Stunde lang erhitzt ergaben:

0,1751 gr. Lanthanhydroxyd
0,0052 gr. Abnahme = 2,97%

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin 31,₂, 1832.

Auf 280° eine Stunde lang erhitzt zeigte die Substanz Gewichtskonstanz.

Nach einstündigem Erhitzen auf 285° betrug die Abnahme 0,5%.

Ueber 280° tritt also langsame Zersetzung des Lanthanhydroxydes ein.

Löslichkeit von Lanthanhydroxyd in Wasser.

Die Löslichkeitsbestimmung kann nach zwei Methoden erfolgen. Entweder bestimmt man die Menge Wasser, in welcher sich eine abgewogene Menge des Hydroxyds beigegebener Temperatur gerade auflöst, oder man nimmt den festen Stoff im Ueberschuss und analysiert, nachdem man die Sättigung bei konstanter Temperatur hat eintreten lassen, die klare Lösung. Ich bediente mich der zweiten Methode, da sich diese mit meiner Substanz leichter ausführen liess.

Um die Löslichkeit von Lanthanhydroxyd in Wasser zu bestimmen, wurde Lanthanoxyd mit ausgekochtem Wasser in Hydroxyd verwandelt und letzteres mit 1 l. ausgekochten, zweimal destillierten Wassers bei einer bestimmten Temperatur lägere Zeit tüchtig geschüttelt. Hierauf wurde ein bestimmtes Volumen abfiltriert, in einer Platinschale eingedampft und verglüht.

Bei solchen Löslichkeitsbestimmungen wird gewöhnlich gegen Ende der Sättigung nochmals feingepulverte Substanz zugegeben, da sich in dem Gemenge Substanz von grösserem Korn anreichert, das sich nur langsam löst. Diese Zugabe war bei meiner Substanz nicht notwendig, da das Lanthanoxyd an und für sich mit Wasser zu einem feinen Pulver zerfällt. Für ständige Bewegung der Flüssigkeit wurde in folgender Weise gesorgt: Durch ein grosses, viereckiges Blechgefäss, das als Wasserbad diente, war in horizontaler Richtung eine eiserne Stange geführt, welche mittels Uebertragung durch eine Wasserturbine in beständig drehender Bewegung erhalten werden konnte. An dieser Achse waren zwei Literflaschen, in denen sich das Hydroxyd mit dem Wasser befand, befestigt. Auf diese Weise wurde sowohl die Flüssigkeit im Wasserbade als auch das Gemenge in den Flaschen

beständig durcheinander geschüttelt und so für gleichmässige Verteilung des Gemenges und überall für gleiche Temperatur gesorgt. Um das Wasserbad auf einer bestimmten Temperatur konstant zu erhalten, bediente ich mich eines Thermoregulators. Als Füllflüssigkeit desselben verwendete ich eine zehnprozentige Chlorkalciumlösung, welche sich als am geeignetsten erwies. Indem sich dieselbe durch Temperaturerhöhung ausdehnte, schob sie Quecksilber mehr oder minder weit gegen die Oeffnung für Gaszufuhr und regulierte letztere auf diese Weise.

Da das in Wasser sehr fein verteilte Lanthanhydroxyd sehr leicht trüb durch das Filter läuft, so war es sehr schwierig, ein klares Filtrat zu erhalten Es zeigte sich nun, dass das Filtrat klar erhalten werden konnte, wenn die Flüssigkeit durch zwei je 2 cm. lange Wattepfropfen durchgesaugt wurde. Bei den folgenden Versuchen wurde daher die Flüssigkeit durch zwei miteinander verbundene sogenannte Kalirohrchen, in deren Erweiterung Watte ziemlich kräftig eingepresst war, durchgesaugt. Zwischen die Pumpe und die Flasche mit der zu filtrierenden Flüssigkeit wurde ein Messzylinder von 200 bezw. 500 ccm. Inhalt eingeschaltet, in den ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit eingesaugt wurde. Indem die nachströmende Luft eine Flasche mit Kalilauge zu passieren hatte, wurde sie von Kohlendioxyd gereinigt. Um bei konstanter Temperatur filtrieren zu können, wurde die ganze Vorrichtung mit Ausnahme der mit Kalilauge gefüllten Flasche in den Thermostaten gestellt, sodass der ganze Apparat dieselbe Temperatur annahm, wie die zu filtrierende Flüssigkeit. Je 200 ccm. des Filtrates wurden in einer Platinschale eingedampft, der Glührückstand gewogen und auf 100 ccm. umgerechnet.

In je 100 ccm. hatten sich bei den folgenden Temperaturen gelöst:

Bei	20°	0,00076 gr.	Lanthanhydroxyd
«	30°	0,00085 gr.	«
«	40°	0,00110 gr.	«
«	50°	0,00125 gr.	«
«	70°	0,00161 gr.	«
«	98°	0,00204 gr.	«

Bei 20° ist also die Löslichkeit von Lanthanhydroxyd in Wasser 1 : 130000, bei 98° 1 : 50000. Nimmt man die Temperatur als Abscisse, die Substanzmenge, welche sich in 100 Teilen Wasser löste als Koordinate, so erhält man eine Löslichkeitslinie, welche nach rechts stetig ansteigt. Sie ist in vorliegendem Falle eine Gerade.

Verhalten von Lanthanhydroxyd gegen Salmiaklösung.

Lanthanhydroxyd vermag Ammoniak aus den Ammonsalzen auszutreiben. Ich schüttelte verdünnte Salmiaklösung von gewöhnlicher Temperatur mit Lanthanhydroxyd und liess die Mischung einen halben Tag stehen. Es zeigte sich deutlich Geruch von Ammoniak. Kocht man Lanthanhydroxyd mit überschüssiger nicht zu verdünnter Salmiaklösung, so löst sich allmählich das ganze Hydroxyd auf. Zwischen dem Lanthanhydroxyd und der Salmiaklösung stellt sich ein von der Konzentration und der Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand ein.

Ich schüttelte Lanthanhydroxyd vier Stunden in einem verschlossenen Glase mit Salmiaklösungen von verschiedenem Procentgehalt. Die Menge der gelösten Substanz wurde in der Weise bestimmt, dass 100 ccm. von der Flüssigkeit abfiltriert und in derselben das Lanthan mit oxalsaurem Ammoniak heiss gefällt wurde. Wie weiter unten angegebene Versuche beweisen, ist die Fällung von Lanthan mit freier Oxalsäure nur dann quantitativ, wenn sie in neutraler Lösung vorgenommen wird. Fällt man eine Lanthanchlorid- oder Sulfatlösung mit Ammonoxalat, so bilden sich Doppelsalze, welche durch Glühen nur sehr schwer in reines Oxyd übergeführt werden können. Nach André Job[1]) enthalten die aus einer verdünnten salzsäurehaltigen Lanthanlösung ausgefällten Oxalate ziemlich beträchtliche Mengen von Oxalochloriden, die beim Calcinieren kein Chlor mehr abgeben. André löste Lanthanoxalat in warmer conc. Salzsäure. Beim Erkalten schieden sich Krystalle von der Zusammensetzung

$$(C_2O_4)_2Cl_2La_2 + 5H_2O$$

(Lanthanoxalochlorid) ab. Beim Glühen der aus einer

[1]) Chem. Zentralblatt [1898] X, 496.

salpetersauren Lanthanlösung gefällten Oxalate erhielt ich bedeutend schneller Gewichtskonstanz als beim Verglühen der aus einer salzsauren Lanthanlösung gefällten Oxalate. Je nach der Menge der Substanz musste ich bei den letzteren 5 bis 10 mal je eine halbe Stunde glühen, bis ich Gewichtskonstanz hatte. Schneller gelangte ich in diesem Falle zum Ziele, wenn ich die Substanz mit verdünnter Salpetersäure zur Trockene eindampfte, wobei grosse Vorsicht geboten ist. Vor der Zugabe von Salpetersäure wurde die geglühte Substanz mit Wasser angefeuchtet, um das Spritzen zu vermeiden. Abgesehen von der Zersetzung, die die Substanz durch die Salpetersäure erleidet, setzt sich beim Eindampfen die Substanz direkt am Boden des Tigels fest, wodurch sie leichter auf Weissgluht erhitzt werden kann.

Auf diese Weise wurden die aus den folgenden Lösungen erhaltenen Oxalate in Oxyd übergeführt. Teilweise wurde die Fällung des Lanthans statt mit Ammonoxalat mit Ammoniak ausgeführt. Ich erhielt dabei dieselben Resultate wie bei der Fällung als Oxalat, wenn das Lanthan aus heisser Lösung mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit kurz im Kochen erhalten und nach Zugabe einiger Tropfen Ammoniak filtriert wurde. Beim Kochen löst sich ein Teil des Lanthanhydroxydes wieder auf, weshalb die erneute Zugabe von wenig Ammoniak erforderlich ist. Beim Glühen des Niederschlages konnte ich ebenfalls zumeist nur sehr schwer Konstanz erhalten, weshalb es hier ebenfalls von Vorteil ist, die geglühte Substanz mit Salpetersäure abzudampfen.

Ich schüttelte überschüssiges Lanthanhydroxyd mit 200 ccm. 0,27 procentiger Salmiaklösung 4 Stunden lang. Es hatten sich in

100 ccm. 0,0090 gr. Hydroxyd gelöst.

Weiter wurden 200 ccm. einer 1,07% Salmiaklösung ebenso behandelt. Es hatten sich darin in

100 ccm. 0,0213 gr. Hydroxyd gelöst.

Eine kaltgesättigte Salmiaklösung wurde ebenfalls mit Lanthanhydroxyd vier Stunden lang geschüttelt. Der Ammoniakgeruch war hier sehr deutlich. Beim Zusatz von Wasser zum Filtrat trat Trübung auf, indem die Konzentration eine Aenderung erfahren hatte.

In 100 ccm. der kaltgesättigten Salmiaklösung hatten sich 0,1041 gr. Lanthanhydroxyd aufgelöst.

Quantitative Fällung von Lanthan als Oxalat.

Als das Verhalten des Lanthanhydroxydes gegen Salmiaklösung studiert wurde, ergab die Fällung des Lanthans einerseits mit Ammoniak, andererseits mit Oxalsäure anfangs keine übereinstimmenden Resultate. Es wurde daher die quantitative Fällung des Lanthans als Oxalat näher untersucht.

Marignac hat die verschiedene Löslichkeit der Erdoxalate in Salpetersäure untersucht und dabei gefunden, dass das Didymoxalat von Salpetersäure bedeutend schwerer gelöst wird als das Lanthanoxalat. Zschiesche[1]) wollte die verschiedene Löslichkeit in Salpetersäure nun zur Reindarstellung von Lanthan benutzen, Cleve fand aber die Methode für ungeeignet. Nach Carl v. Scheele[1]) lässt sich jedoch diese Methode mit Vorteil verwenden, um Praseodym von kleinen Mengen von Lanthan zu befreien. Er hat zu diesem Zweck die Löslichkeitsbestimmungen von völlig reinem Lanthan- und Praseodymoxalat in Salpetersäure von verschiedener Concentration ausgeführt:

In 100 Teilen Salpetersäure lösen sich bei 15°

	$Pr_2(C_2O_4)_3 + 10\,H_2O$	$La_2(C_2O_4)_3$
D = 1,116	1,186 gr.; 1,144 gr.	2,607 gr. 2.775 gr.
D = 1,063	0,520 gr.; 0,473 gr.	0,819 0,780 gr.

Brauner[2]) untersuchte die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in verdünnter Schwefelsäure und gelangte dabei, was das Praseodym und Lanthan anbelangt, so ziemlich zu denselben Resultaten wie Scheele. Brauner hat gefunden, dass in 100 ccm. Normal-Schwefelsäure sich folgende Mengen lösten:

Praseodymoxalat	Lanthanoxalat
0,1232 gr.	0,2561 gr.

Wie hieraus ersichtlich, ist das Praseodymoxalat in verdünnter Säure bedeutend schwerer löslich als das Lanthanoxalat.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32/1, 415.

[2]) Journal of Chemical Society, Dez. 1898, pag 951.

Wie oben erwähnt, benutzte Scheele diese Tatsache zur Reinigung des Praseodyms von Lanthan.

Vermöge dieser verhältnismässig grossen Löslichkeit des Lanthanoxalates in verdünnter Säure darf bei der quantitativen Fällung von Lanthan mit Oxalsäure nur ganz wenig freie Säure sich in Lösung befinden. Die Angaben in manchen Lehrbüchern für analytische Chemie, Lanthanoxalat sei in verdünnten Säuren und in Ammonoxalat unlöslich, sind daher, was die Löslichkeit in Mineralsäuren anbelangt, unrichtig.

Ganz reines Lanthanoxalat wurde mit einer 1,7procentigen Ammonoxalatlösung geschüttelt, 200 ccm. davon abfiltriert und nach dem Eindampfen verglüht. Es ergab, dass sich nichts von dem Lanthanoxalat gelöst hatte.

In reinem Wasser jedoch und in verdünnten Säuren ist Lanthanoxalat unter den verwandten seltenen Erden am meisten löslich. Zur Untersuchung der Löslichkeit in Wasser wurde Lanthanoxalat fein gepulvert und in einem Kolben mit 300 ccm. ausgekochten, doppelt destillierten Wassers eine halbe Stunde im Sieden erhalten, hierauf 100 ccm. abfiltriert, das Filtrat eingedampft, geglüht und gewogen.

In 100 ccm. kochenden Wassers hatten sich:

0,0045 gr. Oxyd = 0,0075 gr. Lanthanoxalat gelöst.

Zur Orientierung über die Fällung von Lanthan mit freier Oxalsäure löste ich 0,1726 gr. Lanthanoxyd in verdünnter Salpetersäure auf, neutralisierte nahezu vollständig und gab Oxalsäurelösung zu, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete.

Angewandt: 0,1726 gr. La_2O_3
Gefunden: 0,1703 gr.

0,0023 gr. = 1,33% zu wenig.

Fällte ich hingegen eine schwachsaure Lanthansalzlösung mit Ammonoxalat. so erhielt ich das Lanthan quantitativ. Beide Lösungen wurden heiss zusammengegossen, wobei der Niederschlag sogleich krystallinisch wurde, während in einer nicht genügend warmen Lanthanlösung sich ein flockiger Niederschlag bildete, welcher schlecht zu filtrieren war. Nach 12 Stunden wurde vom Niederschlag abfiltriert; beim Erkalten schied sich noch etwas Lanthanoxalat ab. Spätere Versuche

ergaben, dass der Niederschlag sich sofort gut absetzt und leicht zu filtrieren ist, wenn die Flüssigkeit tüchtig umgerührt und die Oxalsäure, bezw. Ammonoxalatlösung tropfenweise zugegeben wird. Der Niederschlag wird mit Oxalsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen, da er in reinem Wasser etwas löslich ist.

Abgewog.:	0,1491 gr. Oxyd	0,1784 gr. Oxyd
Gefunden:	0,1489 « «	0,1783 « «

Durch die nun folgenden Versuche wurde festgestellt, wieviel freie Salpetersäure zugegen sein darf, wenn die Fällung eben noch quantitativ verlaufen soll. Ich wählte für diese Versuche Salpetersäure aus, da die aus salpetersaurer Lanthanlösung gefällten Oxalate am leichtesten zu verglühen sind, wie bei den Versuchen über das Verhalten des Lanthanhydroxydes gegen Salmiaklösung näher geschildert ist.

Behufs Herstellung einer Lanthanlösung von bekanntem Gehalte löste ich ca. 5 gr. Lanthanoxyd in verdünnter Salpetersäure auf, versetzte mit Ammoniak, bis schwache Trübung auftrat, filtrierte ab und verdünnte auf 500 ccm. Davon fällte ich je 10 ccm, das eine Mal mit Ammonoxalat, das zweite Mal mit freier Oxalsäure, das dritte Mal mit überschüssigem Ammoniak. Ich erhielt übereinstimmende Resultate, nämlich:

0,1043 gr. Lanthanoxyd in 10 ccm Lösung.

Nun setzte ich zu je 20 ccm Lanthanlösung eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter verdünnter Salpetersäure vom spec Gew. 1,21 und fällte mit einem bekannten Volumen kaltgesättigter Oxalsäurelösung teils aus heisser Lösung, wobei ich mich natürlich eines Rückflusskühlers bediente, damit die freie Salpetersäure in gleicher Konzentration erhalten blieb, teils fällte ich in der Kälte, wobei ich die Lösung stark schüttelte und die Oxalsäurelösung allmählich zusetzte. Wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wurde, konnte sofort nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert werden. Ich erhielt in beiden Fällen übereinstimmende Resultate. Zugleich beobachtete ich den Punkt, wo die zutropfende Oxalsäure eine Trübung der Flüssigkeit hervorrief. Zu der zugesetzten Salpetersäure ist bei der Berechnung des Prozentgehaltes der Lösung noch die bei der Fällung freiwerdende Säure hinzuzufügen. Es zeigte sich, dass im Gegen-

satz zu Neodym und Yttrium bei der Lanthanfällung nur sehr wenig freie Säure zugegen sein durfte, wenn die Fällung noch quantitativ verlaufen sollte.

Die Resultate meiner Analysen sind in Folgendem in einer Tabelle zusammengestellt:

Anzahl der Kubikz. Salpet.-Säure sp.Gew. 1,21	Kubikz. kaltgesätt. Oxalsäurelösung	Kubikz. Lanthanlösung	Kubikz. Oxals., welche eine Trübng. hervorriefen	Gesamt-Volum.	Proc. Salpet.-Säure	Proc. Oxalsäure	Gew.-Proz. zu wenig	Verhältnis zwisch. Proc. Salpet.-Säure u. Oxals.
								1 :
10	100	20	70	130	4,0	8,5	1,68	2,1
10	100	10	70	120	3,5	9,2	1,15	2,7
10	130	10	70	150	2,8	9,6	0,96	3,4
10	180	20	70	210	2,0	9,52	0,67	4,76
5	150	20	10	175	1,17	9,54	0,38	8,1
3,5	150	20	5	173,5	0,85	9,62	0,24	11,32
3,0	150	20	4	173	0,71	9,65	quant.	13,6
2,5	150	20	3	172,5	0,59	9,68	quant.	16,4

Ich steigerte also anfangs den Prozentgehalt an Oxalsäure, wobei zugleich der Procentgehalt an freier Salpetersäure zurückging. Als jedoch bei Zugabe von 180 ccm kaltgesättigter Oxalsäure das Lanthan aus der Lösung, zu der ich 10 ccm verdünnte Salpetersäure gesetzt hatte, noch nicht quantitativ ausfiel, setzte ich weniger Salpetersäure hinzu und fällte jedesmal mit 150 ccm Oxalsäurelösung. Die Fällung erfolgte eben noch quantitativ, wenn 0,7% freie Salpetersäure vorhanden waren, wobei die Gewichtsprocente der Oxalsäure vierzehnmal soviel betrugen.

Hieraus geht hervor, dass man das Lanthan am zweckmässigsten aus schwachsaurer, bezw. neutraler Lösung mit überschüssigem Ammonoxalat fällt. Aus neutraler Lösung erfolgt die Fällung mit überschüssiger Oxalsäure ebenfalls quantitativ.

Trennung von Lanthan und Eisen.

Wird bei der Trennung von Lanthan und Eisen das Lanthan mit Ammonoxalat gefällt, so geht sehr leicht Eisen mit in den Niederschlag. Es wurde nun untersucht, unter welchen Bedingungen Lanthan und Eisen quantitativ mit Ammonoxalat getrennt werden können.

Wurde aus einer neutralen Lösung, die Lanthan und Eisen enthielt, mit Ammonoxalat das Lanthan gefällt, so war der Niederschlag von mitgerissenem Eisen immer gelblich gefärbt. Davon ausgehend, dass stark geglühtes Eisenoxyd in verdünnten Säuren unlöslich ist, kochte ich den stark geglühten Niederschlag mit verdünnter Säure und filtrierte von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxyd ab. In dem neutralisierten Filtrate fällte ich das Lanthan mit Ammonoxalat. Das mit dem Lanthan ausgefallene Eisenoxyd vereinigte ich mit dem aus obigem Filtrate nach der gewöhnlichen Methode mit Ammoniak gefällten Eisen.

Weiter löste ich den mit Ammonoxalat erhaltenen gelblichen Niederschlag in concentrierter Salpetersäure auf und fällte die nahezu neutralisierte Lösung von neuem mit Ammonoxalat, wobei das vorher mitgerissene Eisen in Lösung blieb. Mit diesen beiden Methoden erzielte ich ganz gute Resultate.

Die Trennung von Lanthan und Eisen lässt sich jedoch glatter und schneller ausführen, wenn man die schwachsaure heisse Lösung tüchtig umrührt und tropfenweise Ammonoxalatlösung zufliessen lässt. Sollte hierauf bei Zugabe von verdünntem Ammoniak bis fast zur neutralen Reaktion des Filtrates von dem Oxalatniederschlag noch etwas Lanthan ausfallen, so wird davon abfiltriert. Das aus schwachsaurer Lösung erhaltene Oxalat ist rein weiss, während beim Fällen aus neutraler Lösung der Niederschlag von mitgerissenem Eisen immer gelblich gefärbt war. Sehr wichtig ist ferner, dass die Lanthan-Eisen- und die Ammonoxalatlösung kochend heiss sind, wodurch statt des flockigen Niederschlages sofort ein fein krystallinischer erhalten wird. Den Niederschlag filtriert man nach zwölfstündigem Stehen, wobei die letzten Reste von Lanthan noch ausfallen. Sollte der Niederschlag dennoch etwas gelblich gefärbt, also eisenhaltig sein, so wird das Oxalat entweder in concentrierter Salpetersäure gelöst und, nachdem die Lösung nahezu neutralisiert ist, das Lanthan mit Ammonoxalat gefällt, oder das stark geglühte Oxalat wird mit verdünnter Salpetersäure gekocht, wobei das Lanthan in Lösung geht. Diese letztere Methode ist jedoch weniger zu empfehlen, da das Eisenoxyd manchmal etwas Lanthan eingeschlossen halten kann.

Das Ammonoxalat im Filtrate beeinflusst die Eisenfällung im allgemeinen nicht. Ist viel Ammonoxalat im Filtrate, so fällt durch wenig überschüssiges Ammoniak nicht das gesamte Eisen aus. Mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak jedoch fällt das Eisen auch hier quantitativ, wie darüber angestellte Versuche ergaben.

Die für die Untersuchungen dienende Lösung wurde in der Weise bereitet, dass abgewogener Blumendraht und stark geglühtes Lanthanoxyd mit verdünnter Salz- und Salpetersäure gekocht wurde, bis das Eisen vollständig oxydiert war. Eine solche Lösung wurde nahezu neutralisiert und auf die oben beschriebene Weise mit Ammonoxalatlösung gefällt.

I. Angewendet:	Gefunden:
0,0750 gr. La_2O_3	0,0751 gr. La_2O_3
0,0505 gr. Fe_2O_3	0,0504 gr. Fe_2O_3
Berechnet:	Gefunden:
59,76% La_2O_3	59,84% La_2O_3
40,24% Fe_2O_3	40,16% Fe_2O_3
II. Angewendet:	Gefunden:
0,1045 gr. La_2O_3	0,1043 gr. La_2O_3
0,0544 gr. Fe_2O_3	0,0543 gr. Fe_2O_3
Berechnet:	Gefunden:
65,76% La_2O_3	65,64% La_2O_3
34,24% Fe_2O_3	34,17% Fe_2O_3

Weiter wurde eine Trennung von Lanthan und Calcium mit Ammoniak ausgeführt:

Das Lanthan wird heiss mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, weil sonst Lanthan durch das Filter geht. Löst man den Niederschlag nochmals auf und wiederholt die Fällung, so erhält man das Lanthan frei von Calcium. Da mit Ammoniak basische Salze fallen, bei deren Verglühen schwer Gewichtskonstanz zu erhalten ist, tut man gut daran, wenn man den Niederschlag mit etwas verdünnter Salpetersäure vom Filter löst und die Fällung des Lanthans mit Ammonoxalat vornimmt. Auf diese Weise erhielt ich das Lanthan quantitativ frei von Calcium.

Trennung von Lanthan und Aluminium.

Die Trennung von Lanthan und Aluminium gelingt unter denselben Bedingungen wie bei Eisen. Es wurde eine abgewogene Menge von Lanthanoxyd in verdünnter Salpeter-Säure gelöst und hiezu Aluminiumnitratlösung von bekanntem Gehalte gegeben. Aus der schwach salpetersauren heissen Lösung wurde durch tropfenweise Zugabe von heisser Ammonoxalatlösung das Lanthan gefällt. Das Aluminium befand sich in dem Filtrate. Auf diese Weise lässt sich Lanthan quantitativ von Aluminium trennen. Bei der Fällung aus neutraler Lösung enthielt der Niederschlag immer etwas Aluminium. Ich wollte nun auch im Filtrate das Aluminium durch Fällung mit Ammoniak quantitativ bestimmen, erhielt aber immer zu niedrige Werte, während die gefundene Menge Lanthanoxyd mit der berechneten sehr gut übereinstimmte. Die Gegenwart von Ammonoxalat beeinträchtigte also die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak. Da ich hierüber in der Litteratur nicht die gewünschten Angaben fand, so wurde mit einer Aluminiumnitratlösung untersucht, in wieweit Ammonoxalat dessen Fällung beeinflusst.

Ist viel Ammoniumoxalat und wenig Aluminium in Lösung, so tritt bei Zugabe von Ammoniak zu der heissen Lösung überhaupt keine Trübung auf. Das Ammonoxalat muss mit Ammonpersulfat oder mit Wasserstoffsuperoxyd zerstört werden, bevor das Aluminium gefällt werden kann. Glatter verläuft der Prozess mit Wasserstoffsuperoxyd, weil zur Zerstörung des Ammonpersulfats anhaltendes Kochen erforderlich ist, wobei leicht Verspritzen eintreten kann, da die Flüssigkeit infolge der Gasentwicklung stark perlt.

Ich verwendete eine Aluminiumlösung, die in 1 ccm 0,0170 gr. Aluminiumoxyd enthielt.

2 ccm dieser Lösung wurden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und dazu 90 ccm 2,5prozenziger Ammonoxalatlösung gesetzt. Bei Zugabe von Ammoniak trat keine Trübung auf, Aluminium blieb also vollständig in Lösung. Hierauf kochte ich mit Wasserstoffsuperoxyd, bis die Gasentwicklung aufhörte. Das Aluminium fiel jetzt mit Ammoniak quantitativ aus. Statt 0,0340 gr. Al_2O_3 erhielt ich 0,0339 gr.

Weiter wurden 2 ccm Aluminiumlösung mit 10 ccm 2,5prozentiger Ammonoxalatlösung versetzt und mit Wasser verdünnt. Bei Zusatz von Ammoniak zu der heissen Lösung trat Trübung auf. Der Niederschlag wurde abfiltriert, geglüht und gewogen.

Statt 0,0340 gr. Al_2O_3 erhielt ich

0,0145 gr. Al_2O_3, also nur 42,65% des in der Lösung befindlichen Aluminiums. Das Filtrat, in dem sich noch Aluminium in Lösung befand, wurde wie oben mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, worauf der Rest des Aluminiums, nämlich:

0,0195 gr. Al_2O_3

noch ausfiel. Je mehr Ammonoxalat also in Lösung ist, desto weniger Aluminium fällt aus bei Zugabe von Ammoniak.

Hieraus geht hervor, dass bei der quantitativen Fällung des Aluminiums durch Ammoniak etwa vorhandenes Ammonoxalat zu zerstören ist.

Ich fällte nun aus einer Lösung, die einen bekannten Gehalt von Lanthan und Aluminium hatte, bei Gegenwart einer geringen Menge freier Salpetersäure mit Ammonoxalat das Lanthan, zerstörte im Filtrate das überschüssige Ammonoxalat mit Wasserstoffsuperoxyd und fällte hierauf das Aluminium mit Ammoniak. Auf diese Weise konnte ich Lanthan und Aluminium quantitativ trennen und bestimmen

I. Angew. Substanz:	Gef. Menge:
0,1485 gr. La_2O_3	0,1483 gr. La_2O_3
0,0510 gr. Al_2O_3	0,0509 gr. Al_2O_3
Berechnet:	Gefunden:
74,43% La_2O_3	74,33% La_2O_3
25,56% Al_2O_3	25,51% Al_2O_3
II. Angew. Substanz:	Gefunden:
0,1650 gr. La_2O_3	0,1647 gr. La_2O_3
0,0680 gr. Al_2O_3	0,0679 gr. Al_2O_3
Berechnet:	Gefunden:
70,81% La_2O_3	70,69% La_2O_3
29,19% Al_2O_3	29,14% Al_2O_3

Darstellung des Neodymmaterials.

Das Material, das mir zur Verfügung stand, stammte ebenfalls aus den von Herrn Professor Dr. W. Muthmann und Herrn Dr. L. Weiss[1]) zur Untersuchung der Metalle der Cergruppe dargestellten Materialien. Es sei mir daher gestattet, kurz zu beschreiben, wie das Neodymmaterial gewonnen wurde.

Das Praseodym und auch das Neodym sowie die noch leichter löslichen Erden Samarium und die Yttererden finden sich in denjenigen Anteilen der Fraktionen, welche leichter löslich sind als das Lanthan. Schon bei der ersten Hauptreihe der Krystallisationen war, wie bereits bei der Darstellung des Lanthanmaterials bemerkt, eine deutliche Differenzierung in die einzelnen Elemente der seltenen Erden bemerkbar geworden und zwar in der Weise, dass auf die fast farblosen und schwerer löslichen Fraktionen, welche hauptsächlich aus Lanthan bestanden, zunächst lauchgrüne, sodann amethystfarbige (Neodym) und sodann gelbe Lösungen (Samarium) u. s. w. folgten. Die stark praseodymhaltigen Fraktionen wurden genau in derselben Weise, wie bei Lanthan beschrieben, verarbeitet. Da ich über das Praseodym jedoch keine näheren Untersuchungen anstellte, so kann auf eingehendere Beschreibung wohl verzichtet werden. Die auf das Praseodym folgende Neodymfraktion, welche etwa 7 kg rohes Neodym-Magnesiumnitrat enthielt, war noch durch Praseodym, sowie durch Samarium und die verschiedenen Yttererden verunreinigt, wenngleich, wie ersichtlich, der Hauptteil dieser Verunreinigungen schon bei der ersten Hauptfraktion entfernt worden war. Zu einer völligen Reinigung von einer grösseren Menge Neodymmaterials war es notwendig, wieder möglichst systematisch zu fraktionieren. Die letzten Anteile von Praseodym sind nur durch eine ganz ausserordentlich grosse Zahl von Krystallisationen zu entfernen. Bedeutend leichter kann man das Samarium bis auf die letzten Spuren aus dem Neodym abscheiden. Der Verlauf der Reinigung des Neodymmaterials

[1]) Liebig, Annalen 331, 1—46.

konnte bezüglich des Praseodyms durch spektroskopische Beobachtung auf die einfachste Weise kontrolliert werden. Die spektroskopische Prüfung auf Samarium ist leider nicht so empfindlich wie die auf Praseodym und zwar deshalb, weil die stärksten Samariumbanden im sichtbaren Teil des Spektrums (blau) vollständig von den ausserordentlich starken Neodymbanden einer concentrierten Lösung verdeckt werden. Indessen gelingt es leicht durch Beobachtung der Samariumbanden im Grün λ 480, noch sehr geringe Mengen von Samarium zu erkennen und auch, wenn dieses Hilfsmittel versagt, kann man die stärksten und am meisten karakteristischen Samariumbande λ 402, welche an der Grenze von Violett und Ultraviolett sich befinden, noch sichtbar machen, wenn man vor das Spektroskop eine Glasplatte vorschaltet, welche mit einer durch Methylviolett gefärbten Gelatinehaut überzogen ist. Die Reinigung des Materials wurde also in der Weise vorgenommen, dass zunächst das Ausgangsmaterial in eine grössere Zahl (etwa 20) von einzelnen Fraktionen zerlegt wurde. In den schwerlöslichen Anteilen hatte sich Praseodym angereichert, in den leichtlöslichen Samarium. Diese letzten Fraktionen waren etwas gelblich gefärbt, die schwerlöslichen praseodymhaltigen dagegen noch rot, da die Farbe des Neodymsalzes dem Grün des Praseodyms komplementär ist, aber bedeutend überwiegt. Die leichtlöslichen Samariumfraktionen wurden abgeschieden, ebenso die schwerstlöslichen praseodymhaltigen Fraktionen. Die Mittel-Fraktionen wurden in der Art weiter krystallisiert (etwa 200 mal), dass das Material aus der Fraktionsreihe vom schwerlöslichen Ende weiter verarbeitet wurde. Die leichterlöslichen Fraktionen (samariumhaltig) wurden aus dem Bereich der Krystallisation gezogen. Man erhielt auf diese Weise etwa $3^1/_2$ kg Neodymmagnesiumnitrat, welches noch deutlich Praseodym erkennen liess, jedoch nur noch Spuren von Samarium enthalten konnte. Durch das Absorptionsspektrum konnte dasselbe nicht mehr nachgewiesen werden. Dieses Material wurde sodann wiederum krystallisiert (etwa 70 mal) und diesmal die schwerlöslichen (praseodymhaltigen Fraktionen) ausgeschieden. Das Material war auf diese Weise fast frei von Praseodym geworden. Diese Art des Fraktionierens, einmal

vom schwerlöslichen Ende, das andere Mal vom leichter löslichen Ende aus die einzelnen Krystallanschüsse, bezw. Laugen anzusammeln, wurde noch fünfmal durchgeführt. Selbstverständlich musste bei dieser Art des Krystallisierens die Menge des Materials bedeutend abnehmen. Es stand nun schliesslich noch etwa $^3/_4$ kg Neodymmagnesiumnitrat, in welchem man weder Samarium noch Praseodym nachweisen konnte, zur Verfügung. Ein Teil dieses Materials wurde mir für Untersuchungen übergeben, während die Hauptmenge desselben noch einer weiteren Reinigung durch fünf Fraktionsreihen unterworfen wurde, um ein Material zu gewinnen, welches für Atomgewichtsbestimmungen dienen sollte. Die Reinigung des Neodymmaterials erfolgte auf dieselbe Weise wie beim Lanthan. Das durch Verglühen von Oxalat erhaltene Oxyd war graublau gefärbt. Beim Glühen ist zu beachten, dass die Substanz nicht mit den Flammegasen in Berührung kommt, da sich sonst Sulfat beimengt.

Verhalten von Neodymoxyd gegen Wasser.

Um die Hydratisierfähigkeit des Neodymoxydes zu untersuchen, übergoss ich eine abgewogene Menge Oxyd mit doppelt destilliertem, ausgekochtem Wasser von gewöhnlicher Temperatur und liess hierauf das Wasser in einem Schwefelsäureexsikkator, der kohlensäurefreie Luft enthielt, abdunsten. Eine Wägung nach dem Trocknen ergab eine ganz unbedeutende Gewichtszunahme:

Angew. Substanz:	0,3672 gr Nd_2O_3	0,6867 gr Nd_2O_3
Zunahme:	0,0013 gr = 0,35%	0,0015 gr = 0,22%.

Nun schüttelte ich mittels einer Schüttelmaschine Neodymoxyd vier Tage lang mit reinem Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die Farbe des Oxydes veränderte sich dabei nicht. Den ungelöst gebliebenen Anteil sammelte ich auf einem gehärteten Filter, trocknete die Substanz im Exsikkator, brachte sie zur Wägung und verglühte, nachdem sie Gewichtskonstanz gezeigt hatte:

Abgewog. Substanz: 0,3925 gr.

Gewichtsabnahme beim Verglühen: 0,0020 = 0,49%

Das Neodymoxyd hydratisiert sich also bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bezw. nur äusserst langsam.

Ich übergoss nun dieselbe Menge Oxyd mit 2 ccm heissem, ausgekochten Wasser und liess dasselbe wiederum abdunsten:

Angew. Substanz: 0,3672 gr. Nd_2O_3

Zunahme an Gewicht: 0,0035 gr. = 0,96%.

Uebergoss ich eine abgewogene Menge Oxyd dreimal mit je 1 ccm heissem Wasser, so erhielt ich nach dem Trocknen folgendes Resultat:

Abgew. Menge: 0,8501 gr Oxyd

Gew.-Zunahme: 0,0161 gr = 1,90%

Nun kochte ich Neodymoxyd zwei Stunden lang mit reinem Wasser. Die Farbe der Substanz ging allmählig in Rosa über. Ich filtrierte durch ein gehärtetes Filter ab, trocknete die Substanz im Exsikkator, bis Gewichtskonstanz eingetreten war und berechnete aus der Gewichtsabnahme beim Glühen die Menge aufgenommenen Wassers:

Angew. Menge: 0,9848 gr Substanz

Gewichtsabnahme beim Glühen: 0,1347 gr = 13,68% H_2O

In $Nd(OH)_3$ beträgt die berechnete Menge Wasser: 13,87%.

Beim Kochen mit Wasser geht also Neodymoxyd in Hydroxyd von der Formel: $Nd(OH)_3$ über. Dieser Vorgang vollzieht sich jedoch bedeutend langsamer als beim Lanthan, was aus dem allmähligen Farbenübergang zu ersehen ist; ferner zeigt dieses auch folgender Versuch:

Die vorher angewandte Menge Oxyd übergoss ich mit heissem Wasser, hing den Tiegel zwei Stunden lang auf dieselbe Weise wie früher Lanthan in einen heissen Wasserdampfstrom und wog nach dem Trocknen.

Angew. Substanz: 0,8501 gr Nd_2O_3

Gew.-Zunahme: 0,0788 gr = 9,27%.

Neodymoxyd hadratisiert sich also nur vollständig, wenn es mit kochendem Wasser in innige Berührung gebracht wird.

Eine Löslichkeitsbestimmung von Neodymhydroxyd in Wasser ergab, dass sich in 100 ccm kochenden Wassers:

0,0005 gr. Nd_2O_3 = 0,00058 gr $Nd_2(OH)_6$ lösen.

Quantitative Fällung von Neodym als Oxalat.

Nach Brauner[1]) lösen sich in 100 ccm N. Schwefelsäure 0,10034 gr Neodymoxalat, während von Lanthan unter denselben Bedingungen sich 0,2561 gr. Oxalat lösen. Infolge der bedeutend geringeren Löslichkeit des Neodymoxalats in verdünnten Säuren, muss die Fällung von Neodym mit Oxalsäure selbst bei Gegenwart einer bestimmten Menge freier Mineralsäure noch quantitativ erfolgen.

Um dieses zu untersuchen verfuhr ich genau wie bei der Fällung von Lanthan als Oxalat. Ich verwendete wiederum eine salpetersaure Neodymlösung, da nach Camille Matignon[2]) bei Zugabe von Oxalsäure zu einer salzsauren Lösung von Neodym beim Erkalten sich ebenfalls Oxalochloride ausscheiden.

Ich stellte eine neutrale Neodymnitratlösung von bekanntem Gehalt her. Die Lösung enthielt in 25 ccm:

0,2483 gr Nd_2O_3,

wie sich aus den übereinstimmenden Resultaten der Fällungen mit Ammoniak, sowie mit Ammonoxalat und mit freier Oxalsäure ergab.

Zu je 25 ccm obiger Neodymlösung setzte ich je 20 ccm verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1.21) und fällte mit verschiedenen Mengen kaltgesättigter Oxalsäurelösung. Teils fällte ich aus heisser Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers, teils aus kalter unter tüchtigem Umschütteln der Lösung.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Kubikcm. Wasser	Kubikcm. kalt gesätt. Oxalsäure	Prozent Salpetersäure	Prozent Oxalsäure	Gesamt-Volumen	Verhältn. d. Gew.-Prz. v. Salpeters. z Oxals.	Analysen-Resultat
—	135	4,7	8,30	180	1 : 1,6	quantit.
100	110	3,33	4,78	255	1,43	«
50	110	4,15	5,95	205	1,44	«
25	110	4,7	6,78	180	1,43	«
—	90	6,3	7,40	135	1,2	«
—	80	6,8	7,10	125	1,04	«
—	70	7,4	6,80	115	0,9	0,30% zu wenig
—	51	8,54	5,90	96	0,7	0,65 « zu wenig

[1]) Journ. of. Chemical Society. Dec. 1898, 951.

[2]) Chem C. Bl. 1901/2, 618.

Ich steigerte also anfangs den Procentgehalt an freier Salpetersäure dadurch, dass ich von Analyse zu Analyse weniger Kubikzentimeter Wasser zur Lösung setzte, hierauf dadurch, dass ich allmählig weniger Kubikzentimeter kaltgesättigter Oxalsäure und überhaupt kein Wasser mehr zusetzte.

Bei Zugabe von 80 ccm kaltgesättigter Oxalsäure erfolgte die Fällung des Neodyms noch quantitativ, während bei Zusatz von 70 ccm 0,30% Neodymoxyd zu wenig erhalten wurden. Nach Zusatz von 35—40 ccm kaltgesättigter Oxalsäure trat eine leichte Trübung der Flüssigkeit auf.

Bei Gegenwart von 7% freier Salpetersäure erfolgte also die Fällung des Neodyms noch quantitativ, wenn der Procentgehalt an freier Oxalsäure ebenfalls 7 Gewichtsprocente betrug.

Herstellung reiner Yttria.

Mein Ausgangsmaterial bildeten Abfallsprodukte der Verarbeitung von Xenotim und Sipylit, sowie technischer Yttria auf Erbium und Yttrium durch Herrn Postius.

Postius[1]) verarbeitete 2 kg Xenitim und 1 kg Sipylit. Das Material wurde durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammonium und Schwefelsäure aufgeschlossen, die erkaltete Masse mit Wasser und Salzsäure behandelt und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Die durch Verglühen der Oxalate erhaltenen Oxyde wurden mit $1^1/_2$ kg sogenannter käuflicher Yttria vereinigt. Die 10procentige salzsaure Lösung wurde mit verdünntem Ammoniak fraktioniert gefällt, bis die Lauge farblos geworden war und nur noch schwach die Erbiumlinien zeigte. Hiedurch wurden zwei grosse Portionen erhalten, von denen die eine (a) — die gelbe Lösung des Niederschlages — auf Erbium, die andere (b) — die gelblichweissen Oxyde aus der Lauge — auf Yttrium verarbeitet wurde. Da auch ein Teil der Abfallsprodukte von a mein Ausgangsmaterial bildete, so will ich den Gang der weiteren Verarbeitung des Materials durch Postius noch kurz beschreiben. Das erbiumreiche Material wurde durch Krystallisieren der Acetate aus stark-

[1]) Untersuchungen in der Yttergruppe, Dissert. München 1902.

essigsaurer Lösung von den letzten Didymresten gereinigt. Dieselben blieben in der Lauge. Das durch Krystallisation abgeschiedene Material wurde nach der Chromsäure-Methode von Muthmann und Böhm[1]) von der Yttria gereinigt. Die Laugen von diesen Fraktionen, in denen das Yttrium angereichert war, bildeten den grössten Teil meines Ausgangsmaterials. Die Lösungen der Fraktionsniederschläge wurden durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak noch weiter auf Erbium verarbeitet. Ein Teil meines Ausgangsmaterials stammte aus dem oben unter b bezeichneten yttriareichen Material, welches Postius nach der Chromsäure- und Ammoniak-Methode auf reine Yttria verarbeitet hatte.

In meinem Ausgangsmaterial war also Yttria bereits angereichert. Das Oxyd war gelb, das Oxalat rötlich gefärbt. Um daraus reine Yttria herzustellem, arbeitete ich zunächst nach der Chromsäure-Methode von Muthmann und Böhm.

Das Oxyd wurde mit der doppelten Menge ganz reiner Chromsäure trocken angerührt und hierauf löffelweise in Wasser eingetragen, wobei unter heftiger Reaktion Lösung erfolgte. Die Flüssigkeit wurde auf fünf Liter verdünnt und mit 2,5 prozentiger Kaliumchromatlösung unter genauer Beobachtung der von Muthmann und Böhm gegebenen Vorschriften fraktioniert.

Bei der ersten Fraktion fiel nur ein geringer Niederschlag, da sich noch freie Chromsäure in Lösung befand, die durch das zufliessende Kaliumchromat neutralisiert wurde. Bei der zweiten und dritten Fraktion fielen ähnlich aussehende Körper, wie Muthmann sie beschreibt, nämlich ein Gemenge von oliven- und orangefarbigen Chromaten, welche sich durch Schlemmen mit Wasser, bezw. Aether voneinander mechanisch trennen liessen. Von der dritten bis siebenten Fraktion fielen teils hellgelbe, teils orangefarbige Chromate. Die Farbe der Oxyde wurde von Fraktion zu Fraktion heller. Die siebente Fraktion lieferte orangefarbiges Chromat; das Oxyd war schwachgelb gefärbt.

Ich untersuchte mehrere auf diese Weise von Postius oder von mir erhaltene Chromat-Niederschläge. Zumeist sind

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33,43.

es Doppelsalze von der Zusammensetzung: $R'''\,K\,(Cr\,O_4)_2$, jedoch bilden sich je nach den Konzentrationsverhältnissen auch basische und alkalifreie Yttriumchromate. Das Aequivalentgewicht für R''' wurde jeweils nach der Sulfatmethode von Krüss[1]) bestimmt. Cléve[2]) beschreibt ein Yttriumchromat von der Zusammensetzung:

$$Y_2\,K_2\,(Cr\,O_4)_4 + \times\,H_2\,O,$$

welches sich aus der Lösung von Yttriumhydroxyd in Kaliumchromat als gelber krystallinischer Niederschlag abschied. Die Bildung dieses normalen Doppelsalzes scheint also besonders leicht zu erfolgen.

Nach Angaben von Postius[3]) ist die Chromsäure-Methode zur völligen Trennung von Yttrium und Erbium nicht geeignet, indem man durch dieselbe zwar eine starke Anreicherung der Yttria erzielt, die letzten Spuren von Erbium aber sich nicht abscheiden lassen. Die weitere Trennung wurde daher durch fraktioniertes Fällen mit Ammoniak ausgeführt. Die in dem Filtrate der siebenten Fraktion in Lösung befindlichen Chromate wurden mit Salzsäure und Alkohol reduziert, nach dem Neutralisieren die Yttria mit heisser Oxalsäure gefällt und die Oxalate verglüht. Die hierbei erhaltenen 120 gr. Oxyde wurden in drei Portionen geteilt, in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf drei Liter verdünnt. Zu diesen Lösungen, welche durch einen Rührapparat in starker Bewegung erhalten wurden, tropfte eine Lösung stark verdünnten Ammoniaks (20 ccm 10prozentigen Ammoniaks auf zwei Liter verdünnt). Nach jeder Fraktion wurde schwach erwärmt, da der Niederschlag andernfalls nicht absitzt und ein Filtrieren des feinverteilten schleimigen Hydroxydes unmöglich ist. Bei dieser Methode reichert sich das Erbium im Niederschlag, das Yttrium als stärkere Base in den Laugen an. Die Lauge der zweiten und dritten Fraktion ergab rein weisse Oxalate. Die Oxyde waren weiss mit einem Stich ins Gelbe und zeigten kein Absorptionsspektrum mehr. Eine 4 cm dicke Flüssigkeitsschicht einer 20prozentigen Lösung

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie III, 44.
[2]) Bull. soc. chim. (2) 18, 291.
[3]) Dissert. München, 1902.

des Oxyds in Salzsäure gab kein Anzeichen auf Erbium mittels des Spektralapparates. Bei einer 30 ccm dicken Flüssigkeitsschicht war der grüne Teil des Absorptionsspektrums noch schattenhaft sichtbar.

Um die Substanz, welche durch Verglühen der Oxalate in Platingefässen platinhaltig geworden war, zu reinigen, wurde das Oxyd in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure gelöst und unter Erwärmen vier Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Zuerst trat Braunfärbung der Lösung auf und alsbald bildete sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Von dem ausgeschiedenen Platinsulfid wurde abfiltriert, die Lösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht, wobei sich nochmals etwas Platin ausschied. Die Yttria wurde hierauf zweimal mit Ammoniak und zweimal mit ganz reiner Oxalsäure gefällt. Die Oxalate wurden im Porzellantiegel geglüht. Die Oxalate waren rein weiss, die Oxyde blassgelb gefärbt. Nach Cléve[1]) ist die reine Yttria völlig weiss, eine Gelbfärbung zeigt die Gegenwart einer Spur von Terbinerde an. Postius bezeichnet sein Yttriumoxyd ebenfalls als rein weiss.

Ein Vergleich meines Materials mit dem von Postius ergab, dass meine Yttria verhältnismässig sehr rein war. Während mein Präparat in 20prozentiger Lösung bei einer Schichtenlösung von 30 cm eine Andeutung von Erbiumlinien gab, zeigte diese das Präparat von Postius erst in 30prozentiger Lösung.

Wie oben erwähnt bildeten mein Ausgangsmaterial Abfallprodukte der Verarbeitung von Sipylit und Xenotimmaterial, sowie käuflicher Yttria auf Erbium und Yttrium. Ich erhielt daraus ein Drittel des Gewichts reine Yttria.

Die ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen von meiner Substanz ergaben im Mittel ein Atomgewicht von 88,60.

Oxyd: 0,2274

Zunahme (= SO_3) 0,2423

entspricht einem Aequivalentgewicht von 29,53 R''' = 88,6.

Postius machte Atomgewichtsbestimmungen seiner ganz reinen Yttria und erhielt als Mittel von sechs Bestimmungen 88,35.

[1]) Compt. rend. 95, 1225.

Urbain[1]) bestimmte das Atomgewicht seiner Yttria zu 88,6, während nach andern Angaben das Atomgewicht des Yttriums höher liegt. Cléve gibt 88,92 an. Harry C. Jones[2]) bestimmte das Atomgewicht des Yttriums zu 88,94 durch Umwandlung des rein weissen Oxydes in neutrales Sulfat. Durch Umwandlung des letzteren in Oxyd erhielt er 88,97.

Verhalten des Yttriumoxydes gegen Wasser.

Dubois[3]) hat die Yttria in durchsichtigen, stark lichtbrechenden optisch inaktiven Trapezoedern dadurch erhalten, dass er Yttriumoxyd mit Chlorcalcium zwei Stunden lang bei Rotglühhitze glühte. Die Krystalle werden schwer von Säuren, am besten noch von Schwefelsäure, nicht aber von schmelzender Soda angegriffen. Aus Ammoniumsalzen treiben sie beim Kochen Ammoniak aus.

Die durch Verglühen von Oxalat, bezw. Nitrat erhaltene Yttria vereinigt sich nach Bahr und Bunsen[4]) und nach O. Popp[5]) ebenso wie Erbinerde, nicht direkt mit Wasser.

Wie oben mit Lanthanoxyd, das leicht mit Wasser in Reaktion tritt, versuchte ich nun auch Yttriumoxyd genau auf dieselbe Weise in Hydroxyd zu verwandeln. Allein trotz mehrmaligen Uebergiessens mit heissem Wasser und Erwärmens im Dampfstrom ergab nach dem Trocknen in kohlendioxydfreier Luft von 100° die Wägung noch reines Oxyd.

Nun kochte ich Yttriumoxyd mit doppelt destilliertem und ausgekochtem Wasser vier Stunden lang. Die schwachgelbliche Farbe und die körnige Beschaffenheit des Oxyds blieben bestehen. Einen Teil des Niederschlags brachte ich in einen gewogenen Porzellantiegel, trocknete wie oben und wog. Nach dem Glühen wog ich abermals. Yttriumoxyd hatte sich auf diese Weise nicht hydratisiert.

Bei 100° getrocknete Substanz: 0,3467 gr.
Abnahme beim Glühen: 0,0005 gr.

= 0,14% Zunahme des Yttriumoxyds bei vierstündigem Kochen mit Wasser.

[1]) Compt. rend. [1891] 132. 136.
[2]) American. Chem. Journ. 17, 154—156.
[3]) Compt. rend. 107, 99—101.
[4]) Ann. 137, 24.
[5]) Dissert. über die Yttererde, Göttingen 1864.

Verhalten des Yttriumoxydes gegen Kohlendioxyd.

Nach O. Popp[1] zieht Yttria sowohl als Hydrat als auch geglüht mit grösster Begierde Kohlensäure aus der Luft an.

Dass Yttriumoxyd von trockenem Kohlendioxyd nicht angegriffen wird, war zu erwarten und der Versuch bestätigte es auch. Ich stellte einen Tiegel mit abgewogenem Yttriumoxyd 14 Tage lang in eine Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd. Die Wägung ergab eine Gewichtszunahme von 0,04%.

Nun brachte ich den Tiegel mit abgewogener Substanz in eine Atmospäre von feuchtem Kohlendioxyd. Nach 14 Tagen wurde die Substanz in einen Exsikkator mit Schwefelsäure gestellt. Eine Wägung nach zwei Tagen ergab eine Gewichtszunahme des Oxyds um 0,18%.

Um zu sehen, ob feuchtes Kohlendioxyd noch weiter auf die obige abgewogene Substanz einwirkt, brachte ich den Tiegel abermals 14 Tage in eine Atmosphäre von feuchtem Kohlendioxyd. Ebenso wie oben behandelt zeigte die Substanz keine weitere Gewichtszunahme mehr.

0,2237 gr abgewogenes Oxyd
0,0004 gr Zunahme = 0,18%.

Weiter wurde die Substanz mit Wasser, das mit Kohlensäure gesättigt war, übergossen und wiederum 14 Tage in eine Kohlensäureatmosphäre gebracht. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure war eine Gewichtszunahme von 0,6% zu beobachten.

Yttriumoxyd wird somit von feuchtem Kohlendioxyd kaum angegriffen, ist also luftbeständig.

Fällung einer Yttriumlösung mit Alkali und Ammoniak.

Yttriumoxyd vereinigt sich nicht direkt mit Wasser; ich versuchte nun, Yttriumoxyd durch Fällen eines Yttriumsalzes mit Alkali, bezw. Ammoniak zu erhalten.

Durch Fällung einer Yttriumsalzlösung mit Alkali oder Ammoniak erhält man einen weissen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, der sich leicht in verdünnten Säuren löst, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist und an der Luft Kohlensäure anzieht. Ueber die Zusammensetzung

[1] Dissert. über die Yttererde, Göttingen 1864, 26.

der auf diese Weise erhaltenen Niederschläge finden sich in der Litteratur widerstreitende Angaben. Nach Berzelius (Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralogie 4,217) fallen mit Kali oder Natron alkalihaltige Hydrate, welche schwefelsäurehaltig sind, wenn die Fällung aus schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde. Ammoniak fällt nach demselben Autor aus Yttriumnitratlösung salpetersäurefreies Hydrat, aus Lösungen in anderen Säuren basische Salze. Nach Cléve und Höglund[1] fällt Ammoniak gewöhnlich basische Salze. Nach Berlin[2]) erhält man das Yttererdehydrat durch Fällung der essigsauren Yttererde oder des Chloryttriums mit ätzendem Alkali. Das schwefelsaure oder salpetersaure Salz gibt basische Salze.

Ich fällte nun teils in der Kälte, teils in der Wärme Yttriumchlorid, bezw. Yttriumnitratlösung in einem Erlenmayerkolben durch tropfenweise Zugabe von kohlesäurefreiem Kali und liess den Niederschlag absitzen. Der Erlenmayerkolben war mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch den eine kürzere und eine längere Glasröhre führten. Durch letztere wurde mittels einer Saugpumpe die klare über dem Niederschlag sich befindliche Flüssigkeit abgesaugt, während durch die kürzere Röhre kohlensäurefreie Luft nachströmte. Hierauf wurde das Hydrat mit doppelt destilliertem und ausgekochtem Wasser übergossen, nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit wieder abgesaugt und die Operation 15 bis 20mal wiederholt. Sodann wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht und wieder 10—15mal mit heissem Wasser ausgewaschen, wobei ebenfalls für den Ausschluss von Kohlendioxyd gesorgt war. Eine Untersuchnng des Niederschlags auf Kalium und Salzsäure, bezw. Salpetersäure ergab, dass derselbe in einigen Fällen zwar alkali-, niemals jedoch säurefrei war. Bei Anwendung von Ammoniak erhielt ich ebenso wie Cléve und Höglund basische Salze, während nach Berzelius aus salpetersaurer Lösung mit Ammoniak salpetersäurefreie Hydrate fallen sollen.

Nach O. Popp[3]) hat der auf obige Weise erhaltene Niederschlag in getrocknetem Zustand annähernd die Formel:

[1]) Bull. soc. chim. (2) 18, 193.
[2]) Pogg. Ann. 43, 107.
[3]) Dissert. Göttingen, 1864.

$$Y_2 O_3 + 6 H_2 O = 2 Y (OH)_3 + 3 H_2 O$$

(Rechnung für Wasser ergibt 32,4%).

Ich trocknete den aus Yttriumchlorid oder Nitratlösung durch Fällen mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag nach sorgfälltigstem Auswaschen mit Wasser bei 100° in kohlensäurefreier Luft. Die Gewichtsabnahme durch das Glühen war unter den verschiedenen Versuchsbedingungen nicht übereinstimmend, herrührend wohl von dem verschiedenen Gehalt an basischem Salz. Sie betrug gewöhnlich 26—33%, in einem Falle 15%, in einem weiteren Falle 17%. Auch war sehr schwer Gewichtskonstanz zu erhalten. Das Hydroxyd ist also ein ausgesprochenes Hydrogel.

Die Angaben von Berlin[1], mit Ammoniak falle Yttrium nicht quantitativ aus, weil das Yttererdehydrat zu geringem Teil in dem gebildeten Ammoniumsalz sich auflöst, fand ich nicht bestätigt. Mit wenig überschüssigem Ammoniak allerdings fällt nicht sämtliche Yttria aus. Unter den bei Lanthanfällung mit Ammoniak beschriebenen Bedingungen erhielt ich die Yttria quantitativ. Die Oxalatfällung indes ist auch hier bedeutend besser und leichter durchzuführen.

Ich verwendete bei diesen Versuchen frisch aus Salmiak bereitetes Ammoniak und aus metallischem Kalium hergestellte Kalilauge.

Fällung der Yttria als Oxalat.

Berlin[2] empfiehlt bei Analysen zur Abscheidung der Yttria die Anwendung von Oxalsäure. Yttriumoxalat ist ein anfangs voluminöser Niederschlag, der sich jedoch alsbald absetzt. Er ist rein weiss, unlöslich in Wasser und im Ueberschuss von Oxalsäure. Er hat nach Popp[3] die Zusammensetzung:

$$Y_2 (C_2 O_4)_3 + 3 H_2 O.$$

Nach Berlin[4] lösen ihn verdünnte Salzsäure und Salpetersäure nicht auf; in den concentrierten Säuren ist er löslich. Nach Cléve und Höglund[5] ist Yttriumoxalat bei gewöhnlicher Temperatur in 7163 Teilen Wasser und in 494,6 Teilen

[1] Pogg. Ann. 43, 107.
[2] Pogg. Ann. 43, 107.
[3] Ann. 131, 196.
[4] Pogg. Ann. 43, 107.
[5] Bull. soc. chim. [1872] 18, 193.

einer Salzsäure, die 3,705 gr H Cl in 100 ccm enthält, löslich. Mit Kaliumoxalat bildet Yttriumoxalat ein Doppelsalz von der Formel:

$$(C_2 O_4)_2 Y_2 K_2 + H_2 O.$$

Nach Delafontaine[1] wird Yttria durch Ammonoxalat ebenfalls in Form eines Doppelsalzes abgeschieden. Ammonoxalat löst nur Spuren von Yttriumoxalat. Nach Cléve und Höglund[2] löst sich 1 Teil Yttriumoxalat in 1525 Teilen einer gesättigten Ammonoxalatlösung.

Nach vorstehenden Angaben war zu schliessen, dass Yttrium auch aus schwach mineralsaurer Lösung noch quantitativ durch Oxalsäure gefällt wird. Ich untersuchte daher in folgendem, inwieweit die Gegenwart freier Mineralsäure die quantitative Fällung des Yttriums durch freie Oxalsäure beeinflusst.

Ich stellte mir eine Lösung von bekanntem Gehalte an Yttrium her, indem ich ca 7 gr Yttriumoxyd in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure löste, scharf neutralisierte und auf einen Liter verdünnte. Beim Neutralisieren ist zu beachten, dass einmal gefälltes Hydroxyd nur langsam sich vollständig in wenig Säure löst. In 35 ccm dieser Lösung bestimmte ich den Gehalt an Yttrium, indem ich das eine Mal mit Ammoniak, das zweite Mal mit Ammonoxalat und endlich mit Oxalsäure fällte. Ich erhielt genau übereinstimmende Resultate nämlich:

$$0{,}2435 \text{ gr } Y_2 O_3 \text{ in } 35 \text{ ccm.}$$

Ich fällte bei den folgenden Versuchen das Yttrium als Oxalat ebenfalls aus heisser Lösung. Nun hatte ich aber bei Gegenwart von freier Mineralsäure (Salpetersäure) die Yttriafällung vorzunehmen, weshalb ich mich eines Rückflusskühlers bediente, in dem Säure und Wasserdampf wieder verdichtet wurde. Die Fällung führte ich in einem Erlenmeyerkölbchen aus, auf das der Rückflusskühler aufgesetzt wurde. Für jede Fällung nahm ich 35 ccm Yttriumlösung, gab eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter einer verdünnten Salpetersäure (spec. Gew. 1,21) zu und erwärmte. Zur heissen Lösung

[1] N. Arch. ph. nat. XXV., 112.
[2] Bull. soc. chim. (2) 18, 193.

liess ich eine abgemessene Menge einer verdünnten ganz reinen Oxalsäurelösung fliessen, die 31 gr im Liter enthielt. Nach dem Erkalten spülte ich den Rückflusskühler mit Wasser durch und füllte das Kölbchen bis zu einem bestimmten Volumen mit Wasser auf. Nach 12 bis 14stündigem Stehen filtrierte ich vom Niederschlag ab und verglühte ihn zu Oxyd. Dabei ist zu beachten, dass die zu verglühende Substanz sich möglichst dicht am Boden des Tiegels befindet, da sonst, besonders bei grösserer Substanzmenge die für die vollständige Ueberführung in Oxyd nötige Temperatur nicht erreicht wird

Zu je 35 ccm Yttrialösung setzte ich 1,3 und 5 ccm Salpetersäure, verdünnte etwas mit Wasser und fällte die heisse Lösung mit 70 ccm obiger Oxalsäurelösung. Bei Zugabe von 50 ccm der letzteren trat nur ganz schwache Trübung auf, die sich bei Zugabe von weiteren 20 ccm vermehrte. Beim Erkalten fiel das Yttrium quantitativ aus.

Angew. Menge:	0,2435 gr Oxyd	0,2435 gr
Gefunden:	0,2435 gr «	0,2434 gr

Beim folgenden Versuch versetzte ich 35 ccm Yttriumlösung mit 10 ccm Salpetersäure und fällte mit 20 ccm Oxalsäurelösung. 0,2435 gr $Y_2 O_3$ entsprechen 0,4091 gr Oxalsäure = 13,2 ccm obiger Lösung. Ich erhielt nur:

0,2221 gr Oxyd, also 8,79% Oxyd zu wenig.

Da das Gesamtvolumen an Flüssigkeit 180 ccm betrug, so enthielt die Lösung 2,39% Salpetersäure und 0,11% Oxalsäure. Hier wie bei den folgenden Angaben über den Procentgehalt an Salpetersäure und Oxalsäure ist damit die freie Säure verstanden. Die angewandte Salpetersäure ist also vermehrt durch die bei der Fällung frei werdende, die Oxalsäure vermindert um die durch 0,2435 gr Oxyd gebundene

Bei einem weiteren Versuche versetzte ich 35 ccm Yttrialösung mit 10 ccm Salpetersäure (= 4,1 gr $H NO_3$) und fällte mit 70 ccm Oxalsäure. Die Yttriaabscheidung erfolgte hier ebenfalls erst beim Erkalten, jedoch abermals nicht vollständig.

Ich erhielt statt 0,2435 gr Oxyd:

0,2428 gr	«	= 0,29% zu wenig
und 0,2426 gr	«	= 0,37% « « .

Die Lösung enthielt 2,39% freie Salpetersäure und 0,98% freie Oxalsäure.

Als ich beim folgenden Versuche statt 70 ccm Oxalsäure das eine Mal 100, das zweite Mal 140 ccm anwendete, erfolgte die Yttriafällung quantitativ.

Bei 100 ccm erhielt ich 0,18% Y_2O_3 zu wenig.
Bei 140 ccm « « 0,04% « « « .

In dem ersten Falle enthielt die Lösung 2,39% Salpetersäure und 1,50% Oxalsäure, im zweiten Fall 1,43% Salpetersäure und 1,45% Oxalsäure.

Der besseren Uebersicht halber will ich die erhaltenen Resultate in einer Tabelle zusammenstellen.

Es wurden jedesmal 35 ccm Yttrialösung genommen.

Kubikcm Salpetersäure	Kubikcm Oxalsäure	Gesamt-Vol.	Salpetersäure	Oxalsäure	Yttria	
10	20	180	2,39 %	0,11 %	8,79 %	zu wenig
10	70	180	2,39 «	0,98 «	0,35 «	
10	100	180	2,39 «	1,50 «	0,18 «	
10	140	300	1,43 «	1,31 «	0,06 «	

Die Fällung der Yttria als Oxalat mit freier Oxalsäure verläuft also auch in schwach mineralsaurer Lösung quantitiv, wenn mit einem bestimmten Ueberschuss von freier Oxalsäure gefällt wird. In obigem Falle verlief die Fällung der Yttria quantitativ, wenn das Verhältnis des Procentgehaltes der Lösung an freier Salpetersäure zu Oxalsäure = 1 : 0,7 betrug. Bei diesem Verhältnis darf ca 2% freie Salpetersäure in Lösung sein

Bei den folgenden Versuchen steigerte ich nun den Procentgehalt an Salpetersäure und kam zu dem Resultate, dass im Verhältnis ein noch grösserer Ueberschuss von freier Oxalsäure vorhanden sein musste, wenn die Fällung quantitativ verlaufen sollte. Ich verwendete wieder obige Yttrialösung mit 0,2435 gr Oxyd in je 35 ccm, eine verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,21 und eine kaltgesättigte Oxalsäurelösung (1 : 9). Die Ausführung der Versuche geschah in derselben Weise wie sie oben beschrieben ist. Der Kürze und

Uebersichtlichkeit halber will ich die Resultate in Form einer Tabelle angeben, wobei jedesmal das Mittel aus zwei Analysen genommen ist.

Zu je 35 ccm der Yttrialösung wurden je 20 ccm verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,21) gesetzt und hierauf die Yttria mit folgenden Mengenverhältnissen Oxalsäurelösung (1 : 9) gefällt.

	Kubikcm Oxalsäure	Gesamt-Volumen	Prozent freie Salpeters.	Prozent freie Oxalsäure	Resultat: Y_2O_3	
1.	70	180	4,67	4,09	1,07 %	zu wenig
2.	100	250	3,36	4,28	0,35 «	
3.	140	250	3,36	6,06	0,20 «	
4.	180	235	3,57	8,38	0,06 «	
5.	140	195	4,31	7,77	0,00 «	
6.	100	155	5.28	6,90	0,27 «	

In den Fällen 3, 4 und 5 verlief also die Fällung des Yttriums quantitativ. Das Verhältnis des Procentgehaltes an freier Salpetersäure zu freier Oxalsäure betrug hier 1:1,8. Bei einem Procentgehalt von ca 3,6% freier Salpetersäure verlief also die Fällung der Yttria durch Oxalsäure noch quantitativ, wenn das Verhältnis des Procentgehaltes von Salpetersäure zu freier Oxalsäure = 1:2 betrug.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Das Aequivalentgewicht meines fast ganz reinen Lanthans bestimmte ich zu 46,2 ($R''' = 138,6$).

Lanthanoxyd hydratisiert sich schon mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und geht glatt in Lanthanhydroxyd von der Formel $La(OH)_3$ über. Gegen trockenes Kohlendioxyd ist Lanthanoxyd beständig.

Lanthanhydroxyd gibt beim Erhitzen über 280° allmählich Wasser ab; es löst sich in 130000 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 50000 Teilen kochenden Wassers; aus Salmiaklösung treibt es bereits in der Kälte Ammoniak aus.

In 100 ccm einer 0,27% Salmiaklsg. lösten sich 0,0090 gr $La(OH)_3$
« « « « 1,07% « « « 0,0213 gr «
« « « « kaltgesätt. « « « 0,1041 gr «

Die Fällung von Lanthan mit freier Oxalsäure erfolgt nur aus neutraler Lösung quantitativ. Bei schwach mineralsaurer Lösung fällt man am besten mit Ammonoxalat, bezw. freier Oxalsäure unter Zugabe von wenig Ammoniak. Aus einer Lanthanlösung, die 0,7% freie Salpetersäure enthielt, erfolgte die Fällung durch die 14fache Menge freie Oxalsäure eben noch quantitativ.

Lanthan liess sich mit Ammonoxalat von Eisen und Aluminium und mit Ammoniak von Calcium quantitativ trennen Ammonoxalat im Ueberschuss verhinderte teilweise die Fällung des Aluminiums im Filtrate mit Ammoniak, weshalb das Ammonoxalat durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ammonpersulfat zerstört werden musste.

Neodymoxyd hydratisiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser geht die bläuliche Farbe des Oxydes allmählig in Rosa über und s bildet sich Neodymhydroxyd von der Formel $Nd(OH)_3$.

Die Fällung von Neodym mit freier Oxalsäure erfolgte bei Gegenwart von 7% freier Salpetersäure noch quantitativ, wenn die Menge freier Oxalsäure ebenfalls 7% betrug.

Mittels der Chromat- und Ammoniakmethode wurde eine reine Yttria vom Atomgewicht 88,6 hergestellt.

Yttriumoxyd hydratisiert sich selbst mit kochendem Wasser nicht und ist gegen trockenes und feuchtes Kohlendioxyd beständig.

Durch Fällen sowohl einer heissen wie kalten Yttriumlösung mit Ammoniak, bezw. Alkali konnte nicht reines Yttriumhydroxyd erhalten werden, indem basische Salze ausfielen.

Die Fällung der Yttria als Oxalat erfolgt bereits aus schwach mineralsaurer Lösung durch einen bestimmten Ueberschuss freier Oxalsäure quantitativ. Bei 2% freier Salpetersäure verlief die Fällung noch quantitativ, wenn das Verhältnis des Procentgehaltes an freier Salpetersäure zu Oxalsäure 1:0,7 betrug; bei 3,6% freier Salpetersäure musste das Verhältnis 1:2 betragen.